Die Synthese des Phenyl-β-naphtylacetylens

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Marc Reinert
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Die Synthese des Phenyl-β-naphtylacetylens

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Marc Reinert
aus Basel

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1925

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. P. Ruggli und Dr. H. Rupe.

Basel, den 29. Oktober 1924.

Prof. Dr. *F. Zschokke*
Dekan.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

MEINEN LIEBEN PFLEGEELTERN

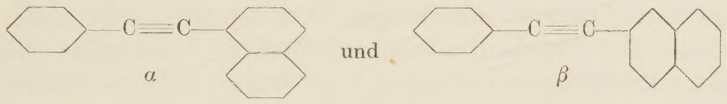
in Dankbarkeit gewidmet

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548825_0124

Theoretischer Teil.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese des Phenylnaphtylacetylens, beziehungsweise der beiden möglichen Isomeren dieser Verbindung,



α *β*

da dieselben in synthetischer Hinsicht einiges Interesse verdienen. So könnte die Einführung stickstoffhaltiger Gruppen ($-NO_2$, $-NH_2$) in die Peri-Stellung der *α*-Verbindung zum Studium von indol- und isatogenartigen Peri-Ringschlüssen gebraucht werden.

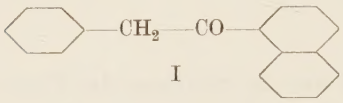
Als Ausgangsmaterial diente das Benzylnaphtylketon $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_{10}H_7$, welches nach *Graebe* und *Bungener*[1]) durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid auf Naphtalin in Gegenwart von Aluminiumchlorid erhalten wurde. Die genannten Autoren haben das Benzylnaphtylketon zu einer Synthese des Chrysens benutzt, indem sie die Carbonylgruppen reduzierten und das Produkt durch glühende Röhren leiteten. Die Autoren haben sich nicht näher darüber geäussert, ob sie das Produkt als *α*- oder *β*-Verbindung auffassen, doch ist dasselbe in der Sammelliteratur als *α*-Verbindung registriert worden.

Die erwähnte Synthese des Benzylnaphtylketons führt nach Angaben der Autoren zu einer schwarzen, teerartigen Masse; die Darstellung lässt sich aber durch Anwendung von Schwefelkohlenstoff als Verdünnungsmittel wesentlich verbessern, indem die Reinigung des Produktes hierdurch erleichtert und die Ausbeute verbessert wird. Den von *Graebe* und *Bungener* gefundenen Schmelzpunkt 57° konnte ich auch beobachten, doch war derselbe unscharf und wurde bei verschiedener Darstellung etwas ab-

[1]) B. **12**, 1078 (1879).

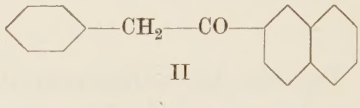
weichend gefunden, so dass der Gedanke nahelag, dass es sich hier um ein Gemisch zweier Körper handelt.

In der Tat konnte gezeigt werden, dass das Produkt eine Mischung von ungefähr gleichen Teilen α und β-Naphtylbenzylketon ist.



I

Benzyl-α-naphtylketon



II

Benzyl-β-naphtylketon

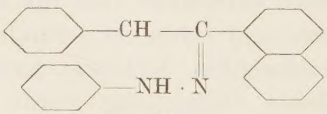
Nach dem Ergebnis der Trennung scheint die β-Form der Menge noch etwas zu überwiegen, insbesondere dann, wenn die Zeitdauer der Friedel-Crafts'schen Reaktion verlängert wurde. Ähnliche Erfahrungen hat schon *Leon Roux*[1]) bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Naphtalin gemacht.

Das im Vakuum destillierte Ketongemisch wurde zum Zwecke der Trennung mit Pikrinsäure in das Gemisch der beiden Pikrate übergeführt. Dieses konnte durch Krystallisation aus Benzol in die beiden Isomeren zerlegt werden, in dem das Pikrat der β-Form schwerer löslich ist und sich daher zuerst ausscheidet. Aus der Mutterlauge gewinnt man das Pikrat der α-Form.

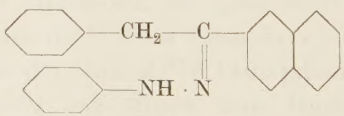
Durch Zerlegung mit Alkali und wiederholtes Umkrystallisieren wurden die beiden Ketone in reiner Form erhalten. Der Schmelzpunkt des Benzyl-α-naphtylketons liegt bei 66—67°, der des Benzyl-β-naphtylketons bei 99°. Der Stellungsbeweis ergab sich im Laufe der Untersuchung daraus, dass die eine Form zu α-Naphtoësäure, die andere zu β-Naphtoësäure oxydiert werden konnte.

Beide Ketone geben mit Eisenchloridlösung keine Färbung, scheinen also keine nennenswerten Mengen Enolform zu enthalten.

Sie wurden durch Bildung eines Phenylhydrazons (Formeln III und IV) und eines Oxims (Formeln V und VI) näher charakterisiert.

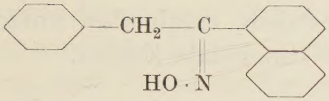


III

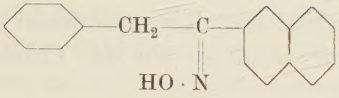


IV

[1]) *Leon Roux*, A. ch. Serie 6, Bd. **12**, 356 (1887).



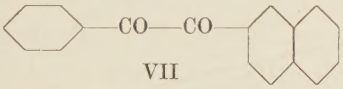
V



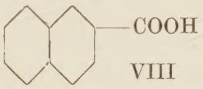
VI

(Über die stereochemische Seite dieser Formeln hinsichtlich syn- und anti- soll hierdurch nichts ausgesagt werden.)

Die Umsetzungen wurden zunächst an der höher schmelzenden und daher leichter zu reinigenden β-Form studiert. Dabei zeigte sich, dass der Körper gegen Oxydation ziemlich beständig ist. Von wässrigem, alkalischem Kaliumpermanganat wird er mangels Löslichkeit kaum angegriffen. In Aceton, oder besser Pyridinlösung, bildet sich eine *gelbe*, schön krystalline und stabile Verbindung, welche sich als ein Analogon des Benzils erwies und die Formel VII besitzt.



VII

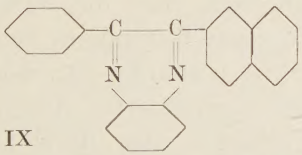


VIII

Als Nebenprodukt wurde in kleiner Menge eine Säure erhalten, welche durch Schmelzpunkt und Mischprobe als β-Naphtoësäure (Formel VIII) erkannt wurde.

An dem genannten Benzilanalogon ist nun auffällig, dass sein Schmelzpunkt (86,5—87,5°) niedriger liegt als der des Benzyl-β-naphtylketons (99°), während in der α-Reihe das „Benzil" höher schmilzt; letzteres analog den Verhältnissen der Benzolreihe (Desoxybenzoin 60°, Benzil 95°). Immerhin kann die genannte Anomalie durch die unsymmetrische Belastung des Moleküles erklärt werden.

Dem Charakter des „Benzil-Analogons" als 1,2-Diketon entsprechend, konnte die Substanz durch Erwärmen mit o-Phenylendiamin in ein *Chinoxalin* (Formel IX) übergeführt werden.



IX

Letztere Substanz zeigte einen unscharfen Schmelzpunkt und schien schon bei Betrachtung mit blossem Auge aus zwei

verschiedenen Krystallformen zu bestehen, ergab aber trotzdem bei der Analyse auf das Chinoxalin stimmende Zahlen.

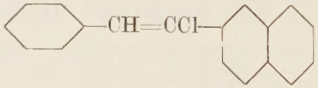
Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Benzyl-β-naphtylketon.

Zur Überführung des Benzyl-β-naphtylketons in Phenyl-β-naphtylacetylen kann man die Mittelgruppe des Moleküles folgenden Umwandlungen[1]) unterwerfen:

$$-CH_2-CO- \xrightarrow{PCl_5} -CH_2-CCl_2- \xrightarrow{\text{Erhitzen}} -CH=CCl- \xrightarrow{\text{Alkali}} -C\equiv C-$$

Die zunächst zu erwartende Stufe des Ketodichlorides wird meist übersprungen, indem sich spontan 1 Molekül Chlorwasserstoff abspaltet und das Monochlorstilben entsteht, welches zur Abspaltung des zweiten Moleküles Chlorwasserstoff einer stärkern Einwirkung von Alkali bedarf.

Was die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Benzyl-β-naphtylketon betrifft, so musste hier allerdings vorsichtig gearbeitet werden, da sich beim Erwärmen aus Phosphorpentachlorid freies Chlor bilden kann, welches die reaktionsfähige Naphtalinkomponente im Kern chlorieren würde. Es wurde daher zweckmässig in Benzol-, oder besser Chloroformlösung, gearbeitet; beim Siedepunkt des Chloroforms bildet sich unter Abspaltung von Chlorwasserstoff das Analogen des „Monochlorstilbens" (Formel X) als beständiger, im Vakuum destillierbarer Körper vom Schmelzpunkt 116—117°.



X

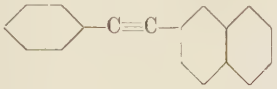
Monochlorstilben-Analogon 1-Phenyl-2-(β-naphtyl)-2-chloräthylen

Es wurden nun Versuche unternommen, um durch Abspaltung von Chlorwasserstoff zum Phenyl-β-naphtylacetylen zu gelangen. Dabei zeigte sich, dass die Substanz gegen methylalkoholisches Kali und sogar 6-stündiges Schmelzen mit Ätzkali-Ätznatron bei 210° recht beständig ist, denn es wurde bei der Aufarbeitung fast nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückerhalten. Schliesslich gelang es aber, durch zweistündiges Kochen

[1]) Vergl. die Darstellung von Chlorstilben und Tolan aus Desoxybenzoin, *Zinin*, A. **149**, 376 (1869); *Sudborough*, B. **25**, 2237 (1892).

mit einer Lösung von *Ätzkali in Pyridin* zum Ziel zu gelangen und die gewünschte Acetylenverbindung zu erhalten. Es ergibt sich daraus, dass Ätzkali in *Pyridinlösung* ein sehr wirksames Reagens ist; die Wirkung lässt sich wohl am besten dadurch erklären, dass Pyridin mit zahlreichen Verbindungen Additionsprodukte gibt und dadurch das an der Doppelbindung stehende Chlor, gegenüber seinem sonstigen Verhalten, reaktionsfähig macht.

Das so erhaltene Phenyl-β-naphtylacetylen (Formel XI)



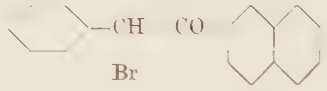
XI

erwies sich als halogenfrei, zeigte sich aber nicht als besonders ungesättigt, indem Permanganatlösung erst nach einer Minute entfärbt wurde. Dagegen geht sein Acetylencharakter, abgesehen von der Analyse, aus der *Wasseranlagerung* hervor. Löst man es in konz. Schwefelsäure und giesst am nächsten Tage auf Eis, so erhält man einen um ein Molekül Wasser reichern Körper, der sich mit dem Ausgangsmaterial Benzyl-β-naphtylketon als identisch erwies.

Als Benzyl-β-naphtylketon in einer zweiten Versuchsreihe, anstatt mit Phosphorpentachlorid, mit *Phosphorpentabromid* umgesetzt wurde, stellte sich heraus, dass beim kurzen Kochen in Chloroformlösung eine Substitution nicht zu vermeiden war, indem ein monobromsubstituiertes Keton entsteht. Dies ist durch die leichte thermische Dissoziation des Phosphorpentabromid in Phosphortribromid und freies Brom zu erklären. In der Tat zeigten sich im Kühler rote Dämpfe. Es wurden daher weitere Versuche in Benzol[1]) bei Zimmertemperatur ausgeführt, aber auch hier entstand bei zweitägigem Stehen das gleiche Substitutionsprodukt. Da ein gutes Präparat von Phosphorpentabromid (Kahlbaum) schon beim Eintragen in kaltes Benzol oder Chloroform eine rotbraune Färbung gibt, scheint die Dissoziation des Phosphorpentabromides, und infolgedessen die substituierende Wirkung des freien Broms, unvermeidlich zu sein.

[1]) Ebenso verläuft der Versuch in Phosphoroxybromid als Lösungsmittel.

In Anbetracht der leichten Substituierbarkeit des Naphtalins, schien es am wahrscheinlichsten, dass ein Bromatom in den Naphtalinkern eingetreten sei. Doch zeigten die weitern Reaktionen des Körpers ganz eindeutig, dass die Substitution in der Methylengruppe stattgefunden hat. Die Substanz ist daher als ein Analogon des „Desylbromids" zu betrachten und hat die Formel XII.



XII „Desylbromid-Analogon" 1-Phenyl-1-Brom-2-(β-naphtyl)-äthanon-2

Stände das Brom in einem Kern, so sollte es nicht austauschfähig sein. Es wird aber durch Erwärmen mit methylalkoholischem Kali durch Hydroxyl ersetzt, und gibt ein Analogon des Benzoins (Formel XIII), dessen Konstitution daraus hervorgeht, dass es zu dem oben beschriebenen „Benzil-Analogon" oxydiert werden kann:

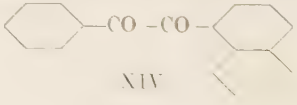
1-Phenyl-1-oxy-2-(β-naphtyl)-äthanon-2

Wäre ursprünglich Substitution im Naphtalinkern eingetreten, so hätte der Substituent (Brom oder Hydroxyl) auch im „Benzil-Analogon" erhalten bleiben müssen. Ausserdem spricht für die Struktur des „Benzoins" die Tatsache, dass es mit Diazolösung nicht kuppelt, also keine phenolischen Eigenschaften hat.

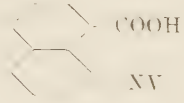
Versuche in der α-Reihe.

Analoge Versuche wie in der β-Reihe wurden nun auch in der α-Reihe ausgeführt.

Die Oxydation des Benzyl-α-naphtylketons mit Permanganat in wässrigem Pyridin ergab als Hauptprodukt auch hier ein „Benzil-Analogon" (Formel XIV), während als Nebenprodukt eine Säure entstand, die als α-Naphtoësäure (Formel XV) identifiziert werden konnte. Dadurch war die α-Stellung der Seitenkette im Ausgangsmaterial bewiesen.

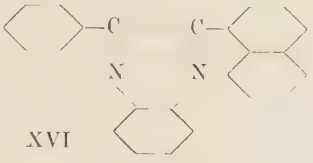


XIV



XV

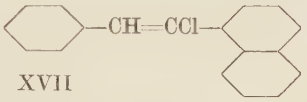
Erwärmt man das „Benzil-Analogon" mit o-Phenylendiamin, so erhält man das entsprechende Chinoxalin (Formel XVI), welches, im Gegensatz zu dem Produkt der β-Reihe, einheitlich krystallisiert.



XVI

Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Erwärmt man Benzyl-α-naphtylketon mit Phosphorpentachlorid auf 100—200° und unterwirft das mit Wasser und Soda gewaschene Produkt der Vakuumdestillation, so erhält man ein dickes, gelbes Öl, welches nach seiner Chlorbestimmung ein nicht ganz reines „Monochlorstilben-Analogon" (Formel XVII) zu sein scheint.

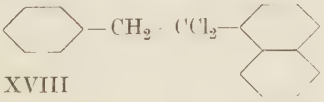


XVII

Nach einem Jahre fing das Öl an teilweise zu krystallisieren, doch konnten die Krystalle nicht in befriedigender Weise abgetrennt werden.

Bei der Darstellung dieses öligen Körpers war auffallend, dass sich bei der Vakuumdestillation immer Chlorwasserstoffdämpfe entwickelten, obwohl das Produkt mit Soda gewaschen war. Es lag daher nahe, nach einem noch unbekannten primären Produkte zu suchen. In der Tat konnte ein solches gewonnen werden, als das Keton mit Phosphorpentachlorid in *Chloroformlösung* umgesetzt wurde. Unter diesen milden Bedingungen und unter Vermeidung der Vakuumdestillation wurde ein krystalliner Körper isoliert, welcher bei 102° und unter Entwicklung von Chlorwasserstoffgas schmilzt.

Der Körper gab bei der Analyse Zahlen, von welchen der Cl- und H-Wert auf das Ketodichlorid (Formel XVIII) stimmen, während zwei C-Bestimmungen um 0,7% zu hoch ausfielen.



XVIII

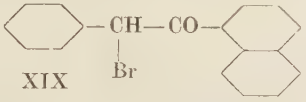
Es scheint demnach das Dichlorid, wenn auch nicht ganz rein, vorzuliegen. Beim Aufbewahren nimmt der Chlorgehalt allmählich ab. Erhitzt man diese Substanz im Ölbad solange auf 120—130°, bis die Chlorwasserstoffentwicklung aufgehört hat, so erhält man das bereits formulierte „Monochlorstilben-Analogon". Doch wird die Reaktion erst durch wiederholte Vakuumdestillation vollständig. Nach dreimaliger Vakuumdestillation wurde das Öl analysiert und ergab auf „Monochlorstilben-Analogon" stimmende Cl- und H-Werte, während der C über ein Prozent zu niedrig ausfiel.

Ich hoffte, das „Monochlorstilben-Analogon", ähnlich wie in der β-Reihe, in das Acetylenderivat überführen zu können, doch wurde durch langes Kochen mit methylalkoholischem Kali, oder Kali in Pyridin, kein chlorfreier Körper erhalten, während eine Kalischmelze nur harzige Produkte ergab. Da die Behandlung mit Kali in Pyridin in der β-Reihe bei 6-stündigem Kochen zum Ziele geführt hatte, wurde in einem analogen Versuche bei der vorliegenden Verbindung („Monochlorstilben-Analogon") zu bestimmen versucht, wie viel Chlor nach dem Versuche in Ionen-Form nachweisbar ist. Bei der Fällung mit Silbernitrat erwiesen sich nur etwa 10% des vorhandenen Chlores als abgespalten. Die organische Substanz war natürlich noch halogenhaltig und nur in öliger Form isolierbar.

Einwirkung von Phosphorpentabromid.

Erwärmt man Benzyl-*a*-naphtylketon mit überschüssigem Phosphorpentabromid auf dem Wasserbade, so schmilzt die Masse unter lebhafter Bromwasserstoff-Entwicklung zu einem roten Produkte zusammen. Erwärmt man noch eine halbe Stunde auf 180° und zerlegt das Reaktionsprodukt dann mit Wasser, so erhält man farblose Krystalle, welche nach ihrer Analyse 3 Bromatome im Molekül enthalten. Der für Brom gefundene Analysenwert stimmt relativ am besten auf die Formel $C_6H_5 \cdot CH = CBr \cdot C_{10}H_5Br_2$, die zwei Atome Brom im Kern enthält; doch wurde die Verbindung nicht weiter untersucht, sondern derselbe Versuch bei *Zimmertemperatur* wiederholt. Dabei wurde eine andere Substanz erhalten, welche nur ein Brom Atom im Molekül enthält und nach der Analyse ein Analogon des Desylbromids

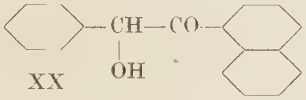
ist (Formel XIX), wie ein solches ja auch in der β-Reihe unter milden Bedingungen erhalten worden ist.



XIX

„Desylbromid-Analogon“ 1-Phenyl-1-Brom-2-(α-naphtyl)-äthanon-2

Bei kurzem Erwärmen mit methylalkoholischem Kali entsteht unter Hydrolyse des Brom-Atomes das entsprechende „Benzoin-Analogon“ (Formel XX):



XX

Lässt man auf dieses weiterhin verdünnte Natronlauge einwirken, so gehen die Krystalle allmählich in Lösung und beim Ansäuern erhält man α-Naphtoësäure, die anscheinend durch Hydrolyse des Benzoinproduktes entstanden ist.

Experimenteller Teil.

Benzylnaphtylketon.

Gemisch der beiden Isomeren.

30 gr Phenylessigsäurechlorid und 24 gr (theor. 24,87 gr) Naphtalin werden zusammen in ca. 300 cm³ Schwefelkohlenstoff gelöst. (An Naphtalin wird immer etwas weniger als der Theorie entspricht genommen, damit bei der nachherigen Destillation kein unangegriffenes Naphtalin übrig ist, welches sich durch Verstopfen sehr unangenehm bemerkbar macht.) Zu dieser Lösung gibt man innerhalb von ¾ Stunden in kleinen Portionen 35 gr technisches Aluminiumchlorid. Die Reaktion setzt von selbst ein und die Masse wird bald grün und dann braun.

Die Zugabe des Aluminiumchlorides geschieht am besten in einem Dreihalskolben unter beständigem Rühren. Nachdem die letzte Portion Aluminiumchlorid zugegeben wurde, wird noch etwa eine halbe Stunde zum Sieden des Schwefelkohlenstoffes erwärmt. Doch ist es vorteilhaft, das Reaktionsgemisch vor dem Erwärmen über Nacht sich selbst zu überlassen.

Das Reaktionsprodukt wird nun in Eis plus Wasser gegossen. Die wässrige Schicht wird für sich mit Äther ausgezogen, die Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt und mit Wasser mehrmals nachgewaschen und von den ausgefallenen Verunreinigungen durch Glaswolle abfiltriert. Schliesslich trocknet man mit Chlorkalzium.

Gleicherweise verfährt man mit der Schwefelkohlenstofflösung, welche man mit geglühtem Magnesiumsulfat trocknet.

Dann wird zuerst der Schwefelkohlenstoff und nachher im gleichen Kolben der Äther abdestilliert. Den gemeinsamen Rückstand unterwirft man der Vakuumdestillation.

Ölbadtemperatur	Innentemperatur
250—255°	237—240°
259—260°	243°

bei ca. 11 mm Vacuum.

Es geht ein dickes, gelbes Öl über, das beim Erkalten bald erstarrt und, fest geworden, eine schwachbraun gefärbte Masse bildet.

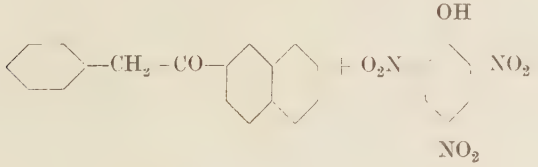
Die Ausbeute beträgt 37 gr, das sind 77% der Theorie.

Der Schmelzpunkt variiert bei den einzelnen Versuchen zwischen 50° und 80°, je nach den Versuchsbedingungen, da ein Gemisch von α- und β-Form vorliegt.

Darstellung der Pikrate.

30 gr Ketongemisch (zum Teil nach meiner Vorschrift von A. G. vorm. B. Siegfried in Zofingen dargestellt und als Rohprodukt ziemlich unrein) und 29 gr (theoretisch 27,92 gr) Pikrinsäure werden in 200 cm³ siedendem Benzol gelöst und das Gemisch nach völliger Lösung noch während ca. 5 Minuten beim Sieden erhalten. Nun giesst man in ein grösseres Becherglas, und nach kurzem Reiben mit einem Glasstab beginnt eine reichliche Krystallisation. Man lässt bis etwa 30° erkalten und nutscht den Krystallbrei ab. Es ist nicht vorteilhaft, mit dem Abnutschen allzulange zuzuwarten, weil sonst leicht auch ein Teil des α-Pikrates mit ausfällt.

Pikrat des Benzyl-β-naphtylketons.



Die aus der Benzollösung zuerst ausfallenden Krystalle zeigen nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen konstanten Schmelzpunkt von 142.5—143,5°. Es sind gelbe Nädelchen, in Äther, warmem Alkohol und heissem Benzol leicht löslich.

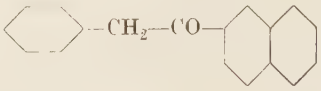
Die Analyse ergab:

5,115 mgr Subst. gaben 0,435 cm³ N_2 (19°, 710 mm)

$C_{24}H_{17}O_8N_3$ Ber. N 8,84 Gef. 9,07%

Zersetzung des Pikrates vom Schmelzpunkt 142,5—143,5°.

Benzyl-β-naphtylketon.



Die Krystalle werden in kochendem Wasser suspendiert und mit überschüssiger Soda solange behandelt, bis kein Aufbrausen mehr zu bemerken ist. Am Boden des Kolbens setzt sich bald ein dunkles Öl ab, das beim Erkalten der überstehenden gelben Lösung von Natriumpikrat fest wird. Der Krystallkuchen wird auf einer Nutsche abgesaugt und zur Entfernung der letzten Reste Pikrinsäure mehrmals mit warmem Wasser nachgewaschen.

Das erhaltene Rohprodukt wird mit Tierkohle aus Alkohol zweimal umkrystallisiert und die ausgefallenen Nädelchen zeigen dann bereits einen konstanten Schmelzpunkt von 99—99,5°. Es sind weisse Nädelchen, leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und siedendem Alkohol, weniger in warmem.

In konzentrierter Schwefelsäure ist der Körper leicht löslich mit oranger Farbe.

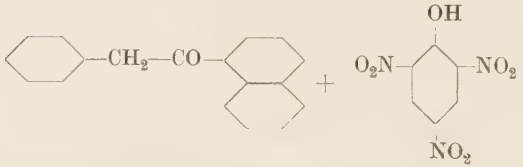
Die Analyse ergab:

3,591 mgr Substanz gaben 11,565 mgr CO_2 und 1,793 mgr H_2O

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,76 H 5,73%

Gef. „ 87,86 „ 5,58%

Pikrat des Benzyl-α-naphtylketons.



Ein kleiner Teil der Benzolmutterlauge, aus der sich das β-Pikrat abgeschieden hatte, wird zur Charakterisierung des zweiten Pikrates vorsichtig auf dem Wasserbade eingeengt; die ausgefallenen Krystalle werden mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Schliesslich erhält man gelbe, längliche Nädelchen vom konstanten Schmelzpunkt 101—102°.

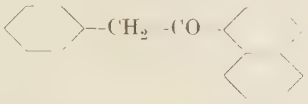
Die Analyse ergab:

5,080 mgr Subst. gaben 0,440 cm^3 N_2 (19°, 710 mm)

$C_{24}H_{17}O_8N_3$ Ber. N 8,84 Gef. 9,24%

Zersetzung des Pikrates vom Schmelzpunkt 101—102°.

Benzyl-α-naphtylketon.



Der Rest der Benzolmutterlauge wird mit Soda und reichlichen Mengen von Wasser ebenfalls in einem Kolben oder Scheidetrichter zersetzt, die wässrige Lösung von Natriumpikrat abgetrennt und die Benzollösung nochmals mit wenig Soda und viel Wasser nachgewaschen. Schliesslich trocknet man mit Kalziumchlorid.

Noch besser ist es, man destilliert das Benzol in schwachem Vakuum bis fast zur Trockne ab und zersetzt wie das höher schmelzende Pikrat in warmem Wasser.

Nachdem man die getrocknete Benzollösung bis auf etwa 10 cm³ abdestilliert hat, versetzt man mit dem gleichen Volumen Petroläther und nach kurzem Reiben mit einem Glasstab erfolgt reichliche Krystallisation.

Das Rohprodukt, in einer Menge von etwa 13 gr, zeigt einen Schmelzpunkt von 62—64°. Mit etwas Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man weisschimmernde Blättchen vom konstanten Schmelzpunkt von 66—67°, sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Chloroform und warmem Alkohol, weniger in kaltem. In konzentrierter Schwefelsäure ist das Produkt leicht löslich schon in der Kälte. Die Lösung ist von gelber Farbe, welche einen Stich ins Grüne besitzt.

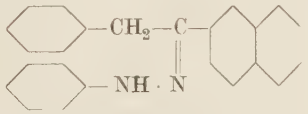
Die Analyse ergab:

3,341 mgr Subst. gaben 10,735 mgr CO_2 und 1,775 mgr H_2O

$C_{18}H_{14}O$ Ber. C 87,76 H 5,73%

Gef. „ 87,66 „ 5,94%

Phenylhydrazon des Benzyl-β-naphtylketons.



3 gr Keton werden in 40 cm³ warmem Eisessig gelöst und dazu 1,5 gr (theoretisch 1,3 gr) Phenylhydrazin gegeben. Die Lösung erstarrt nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade zu

einem festen Kuchen, der sich auch nach weiterer Zugabe von 10 cm³ Eisessig kaum merklich löst. Nach etwa $^1/_4$-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade und nachherigem Erkaltenlassen wird der Krystallbrei auf der Nutsche abgesaugt und mit verdünnter HCl und wenig Alkohol nachgewaschen. Aus dem Filtrat gelingt es, durch Ausspritzen mit Wasser noch eine kleine Menge Rohprodukt zu gewinnen.

Aus Eisessig mehrmals umkrystallisiert, erhält man schliesslich Krystalle, die regelmässig bei 161° anfangen sich zu bräunen und dann zwischen 165 und 167° vollständig schmelzen. Offenbar tritt durch das Erhitzen Zersetzung ein.

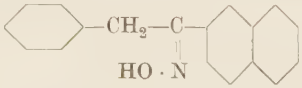
Die Analyse ergab:

0,2620 gr Subst. gaben 19,20 cm³ N_2
$C_{24}H_{20}N_2$ Ber. N 8,33 Gef. 8,49% (9°, 736 mm).

(Das Produkt eines anderen Versuches wurde aus Pyridin umkrystallisiert durch Ausspritzen mit Wasser. Dabei wurde ein Schmelzpunkt gefunden von 170—171°.

6,080 mgr Subst. gaben 0,548 cm³ N_2 (20°, 711 mm)
$C_{24}H_{20}N_2$ Ber. N 8,33 Gef. 9,57%)

Oxim des Benzyl-β-naphtylketons.



3 gr Benzyl-β-naphtylketon wurden in 60 cm³ Methylalkohol gelöst; dazu wurde eine Lösung von 2 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 2,5 gr NaOH in 10 cm³ Wasser gegeben und das Gemisch 3 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde vom Ungelösten abfiltriert und das Filtrat mit etwa 25 cm³ Wasser verdünnt. Beim Ansäuern mit verdünnter HCl fiel ein feinpulviger Niederschlag aus, der abgenutscht wurde. Man wusch mit Wasser und wenig verdünntem Alkohol nach und erhielt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol ein Produkt, das einen Schmelzpunkt von 128—129,5° hatte. Es sind weisse Nädelchen, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther und Chloroform.

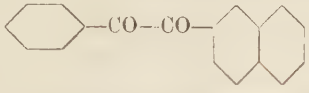
Nach einiger Zeit zersetzte sich das Produkt unter Bräunung.

Die Analyse ergab:

0,2530 gr Subst. gaben 11,82 cm³ N_2 (10°, 740 mm)
$C_{18}H_{15}ON$ Ber. N 5,36 Gef. 5,42%

Oxydation des bei 99° schmelzenden Benzyl-β-naphtylketons.

„Benzil-Analogon“ Phenyl-β-naphtyl-glyoxal.
1-Phenyl-2-(β-naphtyl)-äthandion.



(Nebenprodukt: β-Naphtoësäure.)

5 gr Keton werden in 100 cm³ Pyridin gelöst und auf dem Wasserbade erwärmt. Dazu werden portionenweise 8 gr Kaliumpermanganat in 100 cm³ Wasser und 50 cm³ Pyridin gegeben.

Die letzten Portionen werden langsamer, aber doch vollständig entfärbt. Nun lässt man abkühlen, filtriert vom ausgeschiedenen Braunstein ab und engt das Filtrat in schwachem Vakuum bis auf etwa $^1/_4$ ein.

Nach dem Erkalten wird vom Ausgefallenen abfiltriert.

Die gelbe Masse wird aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es sind gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 86,5—87,5°, leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, unlöslich in Wasser.

Die Analyse ergab:

4,459 mgr Subst. gaben 13,587 mgr CO_2 und 1,797 mgr H_2O

$C_{18}H_{12}O_2$ Ber. C 83,04 H 4,65%
Gef. „ 83,13 „ 4,51%

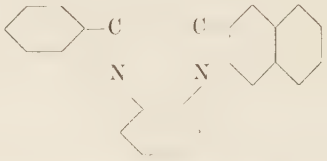
Das Filtrat wird in einer Schale auf dem Wasserbade solange unter mehrmaligem Ersatz des verdampften Wassers auf ein kleines Volumen eingedampft, bis kein Geruch nach Pyridin mehr wahrzunehmen ist.

Mit HCl angesäuert, fällt ein Niederschlag vom Schmelzpunkt 177—180° aus, der nach mehrmaligem Umfällen aus reiner Natronlauge mit reiner HCl und Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol in feinen weissen Nädelchen ausfällt. Der Schmelzpunkt von 181,5—183° ändert sich nicht mehr.

Eine Mischprobe mit reiner β-Naphtoësäure (vom Schmelzpunkt 181,5—183°) zeigt einen Mischschmelzpunkt von 182—183°.

Um eine Analyse zu machen, war zu wenig Substanz vorhanden. Aber das Fehlen jeglicher Schmelzpunktsdepression mit reiner Naphtoësäure dürfte genügend beweisend sein, um das Keton vom Schmelzpunkt 99° als β-Keton anzusprechen.

α-Phenyl-β-(β-naphtyl)-chinoxalin.



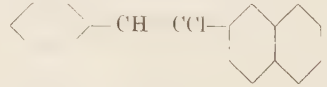
0,5 Phenyl-β-naphtyl-glyoxal wurden mit 0,5 gr o-Phenylendiamin in 5 cm³ Alkohol gelöst und 8 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erwärmt. In eine Krystallisierschale ausgegossen, krystallisierte über Nacht aus der braunen, grün fluoreszierenden Lösung eine Substanz aus, die nach dem Nachwaschen mit etwas Alkohol weisse Krystallnädelchen bildete. Mehrmals aus Alkohol, mit etwas Wasser verdünnt, umkrystallisiert, erhielt man schliesslich ein Produkt von weissen Nädelchen, die bei 109—110° anfingen, ihre Gestalt zu verlieren, ohne zusammenzufallen, und dann bei 121—122° zu einer klaren Flüssigkeit zu Ende schmolzen.

In Benzol, Äther, Chloroform und Alkohol ist das Produkt leicht löslich.

Die Analyse ergab:

9,315 mgr Subst. gaben 0,7000 cm³ N_2 (20°, 741 mm)
$C_{24}H_{16}N_2$ Ber. N 8,43 Gef. 8,53%
4,091 mgr Subst. gaben 13,005 mgr CO_2 und 1,792 mgr H_2O
$C_{24}H_{16}N_2$ Ber. C 86,71 H 4,85%
Gef. „ 86,71 „ 4,90%

Einwirkung von PCl_5 auf das Benzyl-β-naphtylketon.



„Monochlorstilben-Analogon“ 1-Phenyl-2-β-naphtyl-2-chloräthylen.

5 gr Keton werden in 10 cm³ Chloroform gelöst und diese Lösung mit 5—6 gr PCl_5 in 20 cm³ Chloroform versetzt. Diese Mischung wird eine halbe Stunde auf dem Wasserbade unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit hat die Entwicklung von HCl-Dämpfen fast gänzlich nachgelassen. Eine HCl-Entwicklung tritt aber erst dann ein, wenn das Chloroform ins Sieden kommt.

Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in von Äther überschichtetes Eiswasser gegossen (im Scheidetrichter), die Äther-Chloroformlösung mit verdünnter Sodalösung und reich-

lichen Mengen Wasser gründlich durchgeschüttelt und gewaschen und schliesslich mit Kalziumchlorid getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und der Hauptmenge Chloroform verbleibt eine ölige Flüssigkeit, die, mit etwas Alkohol versetzt und mit einem Glasstab kurz gerieben, 4—5 gr Rohsubstanz von einem Schmelzpunkt von ca. 80—106° ergibt. Zweimal aus Alkohol umkrystallisiert, erhält man einen konstanten Schmelzpunkt von 116—117°. Der Körper bildet weisse Krystalle.

Destilliert man den rohen Körper im Vakuum bei einer Aussentemperatur von 255—260° und bei 11 mm, so erhält man eine dicke, gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten von selbst fest wird und den gleichen Schmelzpunkt von 116—117° besitzt. Das Destillat ist infolge geringer Zersetzung schwach braun gefärbt.

Die Analyse ergibt folgende Zahlen:

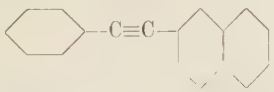
22,470 mgr Subst. gaben 66,915 mgr CO_2 und 10,330 mgr H_2O
20,020 mgr Subst. gaben 10,870 mgr AgCl

$C_{18}H_{13}Cl$	Ber. C 81,64	H 4,95	Cl 13,41%
	Gef. „ 81,24	„ 5,14	„ 13,43%

Wie obige Analyse zeigt, handelt es sich hier sicher eindeutig um ein Monochlorid. Ein Dichlorid, wie beim α-Keton, konnte nicht isoliert werden.

Als ungesättigte Verbindung sollte obiger Körper Kaliumpermanganatlösung momentan entfärben. Er tut es aber nicht. Es vergehen immer mindestens 2 Minuten, bis ein Farbenumschlag von violett in rotbraun eingetreten ist.

Einwirkung von Alkali auf das 1-Phenyl-2-β-naphtyl-2-chloräthylen.



„Tolan-Analogon“ Phenyl-β-naphtylacetylen.

Von der Substanz, die bei 116—117° schmilzt und durch die Analyse als ein Analogon von der Formel $C_6H_5\text{-}CH{=}CCl \cdot C_{10}H_7$ des Monochlorstilbens $C_6H_5 \cdot CH{=}CCl \cdot C_6H_5$ identifiziert wurde, versuchte man HCl abzuspalten, um so zu dem Analogen des Tolans zu gelangen.

1. 8-stündiges Kochen von 1 gr Chlorid mit 0,5 gr Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Methylalkohol und nachheriges Eingiessen

in Wasser und Ansäuren mit verdünnter Schwefelsäure zur Ausfällung ergab ein Produkt, das nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol einen Schmelzpunkt zeigte von 116—117° und durch einen Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial als solches identifiziert wurde. Die beiden Körper gaben keine Schmelzpunktsdepression.

2. 6-stündiges Schmelzen von je 1 gr Chlorderivat, KOH und NaOH im Ölbad bei 210—215° spaltete ebenfalls keinen Chlorwasserstoff ab, denn das erhaltene Produkt erwies sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Ausgangsprodukt.

3. Dagegen wurde durch Kochen in Pyridinlösung mit KOH ein Körper erhalten, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sicher halogenfrei ist und einen Schmelzpunkt von 115—116° besitzt. Eine Mischprobe mit Ausgangsprodukt ergab eine Schmelzpunktserniedrigung um etwa 20°.

Ausgangsprodukt	Gemisch	neuer Körper
116,5°	92—102°	115°

Der Versuch wurde folgendermassen ausgeführt: 2 gr Chlorderivat und 2 gr KOH wurden zusammen in 35 cm³ Pyridin in einem Kölbchen auf einem Babotrichter (zwei Stunden am Rückfluss) zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten der Flüssigkeit in einem Becherglas mit Wasser ausgespritzt. Es fiel sogleich eine feste weisse Masse aus.

Abgenutscht und mit Wasser und verdünnter HCl nachgewaschen, wurden 1,5 gr Rohprodukt erhalten, das, aus Alkohol mit etwas Tierkohle umkrystallisiert, ca. 1 gr Substanz vom Schmelzpunkt 115—116° ergibt, welche sicher völlig halogenfrei ist. Dieser Körper reagiert mit $KMnO_4$-Lösung nur schwer. Die Entfärbung tritt nicht momentan, sondern erst nach etwa einer Minute auf.

Die Analyse dieses Körpers ergab:

19,995 mgr Subst. gaben 69,285 mgr CO_2 und 9,865 mgr H_2O

$C_{18}H_{12}$	Ber. C 94,69	H 5,30%
	Gef. „ 94,53	„ 5,52%

Anlagerung von Wasser an das Phenyl-β-naphtylacetylen. Rückbildung des Benzyl-β-naphtylketons.

1 gr Phenyl-β-naphtylacetylen wurde in 20 cm³ konzentrierter Schwefelsäure portionenweise eingetragen (innerhalb einer Stunde)

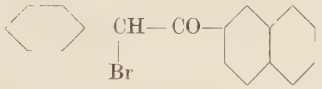
und fein zerrieben. Das Gemisch färbte sich bald grau und über Nacht bräunlich. Andern Tages wurde in Eis gerührt. Die Masse fiel dunkelbraun und sehr schmierig aus. Mit Äther ausgezogen, bildete die Ätherlösung eine zähe Emulsion, die auch nach 24-stündigem Stehen nicht verschwand. Der Äther wurde ohne vorheriges Trocknen abgedampft. Es blieb ein gelblicher Rückstand zurück, der in Alkohol leicht löslich war. Die alkoholische Lösung wurde filtriert und mit Wasser ausgespritzt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Alkohol mit etwas Tierkohle resultierte eine fast weisse Masse, welche schön krystallinisch war und einen Schmelzpunkt von 98—99° zeigte. Ein Mischschmelzpunkt mit reinem Benzyl-β-naphtylketon zeigte keine Schmelzpunktsdepression.

Keton	Mischung	obiger Körper
99°	99,5°	99°

Für eine Analyse war zu wenig Substanz vorhanden.

Der wasserlösliche Teil mit eventuellen Sulfosäuren wurde nicht weiter aufgearbeitet, da beim Eindampfen nach dem Neutralisieren mit NaOH allzu grosse Mengen von Natriumsulfat ausfielen, die eine Trennung von Sulfosäuren zur Unmöglichkeit machten.

Einwirkung von PBr_5 auf das Benzyl-β-naphtylketon.



„Desylbromid-Analogon“ 1-Phenyl-1-Brom-2-β-naphtyl-äthanon-2.

10 gr Benzyl-β-naphtylketon werden in 200 cm^3 vorher mit Natriummetall scharf getrocknetem Benzol gelöst, zu dieser Lösung 35 gr (theoretisch 17,50 gr) PBr_5 gegeben und das Ganze unter häufigem Umschütteln zwei Tage stehengelassen. Die Benzollösung wird dann in einem Scheidetrichter auf Eiswasser gegossen und mit Wasser, Sodalösung und wieder mit Wasser gründlich gewaschen und schliesslich mit Kalziumchlorid getrocknet.

Nach dem Filtrieren wird die Hauptmenge Benzol abdestilliert und mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt. Nach kurzem Reiben mit einem Glasstab erfolgt reichliche Krystallisation. Auf einer Nutsche wird vom Ausgefallenen abgetrennt. Auch aus dem Filtrate lässt sich durch Einengen noch eine kleine Menge weitere Substanz gewinnen. So resultieren im ganzen 4,5—5 gr Rohsubstanz vom Schmelzpunkt 101—108°. Eine Halogenprobe mit CuO in der Flamme ist stark positiv.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren mit etwas Tierkohle aus Alkohol bleibt der Schmelzpunkt konstant auf 111—111,5°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

20,050 mgr Subst. gaben 48,745 mgr CO_2 und 6,980 mgr H_2O
0,1512 gr Subst. gaben 0,0881 gr AgBr
0,1564 gr Subst. gaben 0,0912 gr AgBr

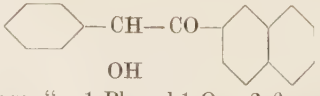
$C_{18}H_{13}BrO$	Ber. C 66,47	H 4,02	Br 24,58%
	Gef. „ 66,33	„ 3,89	„ 24,79; 24,81%

Das ganz gleiche Produkt erhält man auch, wenn man die Reaktion, statt durch Stehenlassen in Benzol, in Chloroform durch Erwärmen auf dem Wasserbade vor sich gehen lässt. Die Reaktion ist dann in einer halben Stunde beendet.

5 gr Keton werden mit 30 gr PBr_5 zusammen in 50 cm³ trockenem Chloroform eine halbe Stunde auf dem Wasserbade bis zum Sieden des Chloroforms erhitzt. Nach dem Erkalten wird in von Äther überschichtetes Eiswasser (im Scheidetrichter) gegossen und die Ätherchloroformlösung wie üblich aufgearbeitet. Man erhält ebenfalls Krystalle vom Schmelzpunkt 111—111,5°.

Ferner ergibt sich das gleiche Produkt, wenn man Phosphorpentabromid mit Keton und etwa 20 cm³ Phosphoroxybromid ungefähr 3 Stunden bei Zimmertemperatur in einem weiten Reagenzglase zusammen rührt. Das Phosphoroxybromid dient lediglich als Lösungsmittel. Ohne ein solches lassen sich Keton und PBr_5 überhaupt nicht zusammenrühren, weil das anfänglich flüssig gewordene Gemisch nach kurzer Zeit konsistent wird.

Einwirkung von Alkali auf das 1-Phenyl-1-Brom-2-β-naphtyläthanon-2.



„Benzoin-Analogon“ 1-Phenyl-1-Oxy-2-β-naphtyl-äthanon-2

5 gr des Bromides werden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst und mit 1,5 gr Kaliumhydroxyd in 30 cm³ Methylalkohol $^3/_4$ Std. auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt.

(Man erhitzt während $^3/_4$ Stunden, um ganz sicher zu sein, dass sich alles Brom abgespalten hat. Wie sich aber zeigte, genügt ein viertelstündiges Kochen vollauf. Es ist sogar besser, die Reaktion nicht zu lange vor sich gehen zu lassen, da das überschüssige Alkali den gebildeten Körper hydrolisiert, wie sich dies besonders stark beim Analogon-Isomeren zeigt.)

Vorsichtig bis zur schwach-sauren Reaktion angesäuert und mit Wasser versetzt, erfolgt beim Erkalten und Reiben mit einem Glasstab bald reichliche Krystallisation. Die Krystalle werden abgenutscht und mit Wasser und wenig verdünntem Alkohol nachgewaschen.

Auf Ton getrocknet, erhält man ein Rohprodukt vom Schmelzpunkt 144—148°, in einer Menge von etwa 4 gr. Umkrystallisiert, zeigt die Substanz einen Schmelzpunkt von 151—152°, der sich auch durch weiteres Umkrystallisieren nicht mehr verändert; sie ist halogenfrei.

Die Analyse ergab:

4.991 mgr Subst. gaben 15,065 mgr CO_2 und 0,2309 mgr H_2O

$C_{18}H_{14}O_2$ Ber. C 82,41 H 5,38%

Gef. „ 82,34 „ 5,17%

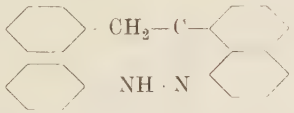
Oxydation des 1-Phenyl-1-oxy-2-β-naphtyl-äthanon-2 zum „Benzil-Analogon".

Eine Spatelspitze des Benzoin-Analogons vom Schmelzpunkt 151—152° wurde in 5 cm³ Pyridin gelöst und dazu eine Spatelspitze Chromsäure gegeben und auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Ausspritzen mit Wasser und Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 87—88°.

Ein Mischschmelzpunkt mit dem „Benzil-Analogon" ergab:

Benzil-Analogon	Mischung	neuer Körper
87,5—88,5°	87—88,5°	87—88°

Phenylhydrazon des Benzyl-α-naphtylketons.



2 gr Keton werden in 15 cm³ Eisessig gelöst (sehr leicht löslich) und dazu 1 gr (theor. 0,87 gr) Phenylhydrazin gegeben und das Gemisch zuerst ganz kurz über freier Flamme und dann etwa $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten giesst man in mit HCl angesäuertes Wasser, nutscht den ausgefallenen Krystallbrei ab und wäscht mehrmals mit verdünnter HCl und nachher mit etwas verdünntem Alkohol nach. Aus Eisessig durch Ausspritzen mit Wasser erhält man zunächst ein Produkt vom Schmelzpunkt 95—100°. Nach nochmaligem

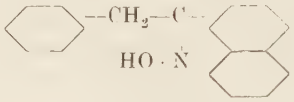
Umkrystallisieren aus Eisessig und Alkohol schmelzen die Kryställchen konstant bei 101—101,5°. Die Substanz ist in Äther und warmem Alkohol ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Eisessig und Benzol.

Das Phenylhydrazon ist an der Luft nach einiger Zeit zu einer braunen Masse zerflossen.

Die Analyse ergab:

0,2114 gr Subst. gaben 15,40 cm³ N_2 (9°, 738 mm)
$C_{24}H_{20}N_2$ Ber. N 8,33 Gef. 8,46%

Oxim des Benzyl-α-naphtylketons.



3 gr Benzyl-α-naphtylketon werden in 50 cm³ Methylalkohol gelöst, mit einer Lösung von 1,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat und 2 gr NaOH in 10 cm³ Wasser versetzt und das Gemisch 3 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt.

Noch warm wird vom Ungelösten abfiltriert, weitere 20 cm³ Wasser zugesetzt und schliesslich mit verdünnter HCl schwach angesäuert.

Der feinpulvrige Niederschlag wird auf einer Nutsche abgesaugt, mit Wasser nachgewaschen und aus verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt auf 148—152,5° bleibt. Die Substanz schmilzt unter Zersetzung und Bräunung.

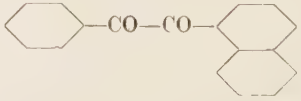
Es sind weisse Kryställchen, die in Benzol, Äther, Chloroform und warmem Alkohol ziemlich löslich sind.

Die Analyse ergab:

5,153 mgr Subst. gaben 0,255 cm³ N_2 (22°, 738 mm)
$C_{18}H_{15}ON$ Ber. N 5,36 Gef. 5,42%

Oxydation des bei 66° schmelzenden Benzyl-α-naphtylketons.

„Benzil-Analogon" Phenyl-α-naphtyl-glyoxal.
1-Phenyl-2-(α-naphtyl)-äthandion.



(Nebenprodukt: α-Naphtoësäure.)

2 gr Keton wurden in 30 cm³ Pyridin gelöst und portionenweise mit einer Lösung von 2,5 gr Kaliumpermanganat in 50 cm³ Wasser versetzt.

Die ersten Portionen werden bei Wasserbadtemperatur sehr rasch entfärbt, die letzten erst nach kurzem Aufkochen auf einem Babotrichter. Nach einigem Stehen wird vom Braunsteinschlamm abfiltriert. Beim Einfallen in die Saugflasche erfolgt eine milchige Trübung, die nach dem völligen Erkalten fest wird und als gelblicher Körper im Gewichte von ca. 1 gr nach dem Filtrieren zurückbleibt.

Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol haben die ausgefallenen gelben Nädelchen einen Schmelzpunkt von 101,5—102°, der auch nach nochmaligem Umkrystallisieren sich nicht mehr ändert. Diese Nadeln sind in verdünnter Natronlauge unlöslich, sind also keine Säure.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1561 gr Subst. gaben 0,4770 gr CO_2 und 0,0634 gr H_2O

$C_{18}H_{12}O_2$ Ber. C 83,04 H 4,65%

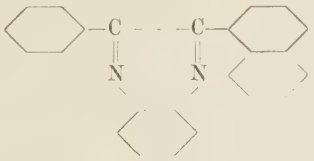
Gef. „ 83,15 „ 4,53%

Die Weiterverarbeitung des Filtrates geschah wie beim Benzyl-β-naphtylketon.

Durch Ausfällen mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisieren aus viel heissem Wasser resultierten weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 159°. Ein Mischschmelzpunkt mit reiner α-Naphtoësäure ergab 159—160°.

Ein weiterer Beweis für die α-Stellung ist die Tatsache, dass es gelang, aus dem später zu beschreibenden „Benzoin-Analogon" durch Kochen mit verdünnter Natronlauge α-Naphtoësäure zu erhalten.

α-Phenyl-β-(α-naphtyl)-chinoxalin.



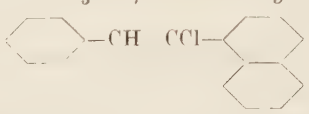
0,5 gr Phenyl-α-naphtyl-glyoxal wurden zusammen mit 0,5 gr o-Phenylendiamin in 10 cm³ absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade 4 Stunden erhitzt. In eine Krystallisierschale gegossen, fielen nach einiger Zeit gelbliche Krystalldrusen aus, welche, aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, einen etwas unscharfen Schmelzpunkt von 137—139° zeigten. Die

Krystalle sind in allen Solventien, ausser Petroläther, sehr leicht löslich.

Die Analyse ergab:

5,344 mgr Subst. gaben 0,406 cm³ N_2 (17°, 741 mm)
$C_{24}H_{16}N_2$ Ber. N 8,43 Gef. 8,54%

Einwirkung von PCl_5 auf das Benzyl-α-naphtylketon.



„Monochlorstilben-Analogon" 1-Phenyl-2-naphtyl-2-chlor-äthylen.

15 gr Benzyl-α-naphtylketon und 20 gr PCl_5 werden 1½ Std. im Ölbad auf 100° und eine weitere halbe Stunde auf 200° erhitzt.

Anfänglich geht viel $POCl_3$ und auch etwas PCl_5 über. Nach dem Erkalten wird in Eiswasser gegossen, das ausgeschiedene Öl mit Äther aufgenommen und nach mehrmaligem Waschen mit Sodalösung und Wasser mit Kalziumchlorid getrocknet.

Die Vakuumdestillation ergibt bei einer Aussentemperatur von 240–250° und einer Innentemperatur von 228–233° (ca. 11 mm) 13 gr eines dicken, gelben Öles, was einer Ausbeute von etwa 80% entspricht.

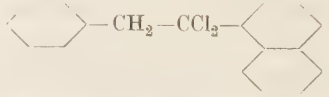
Die Analyse dieses Körpers ergab:

0,2252 gr Subst. gaben 0,1310 gr AgCl
0,2960 gr Subst. gaben 0,1722 gr AgCl
$C_{18}H_{13}Cl$ Ber. Cl 13,41 Gef. 14,39; 14,41%

Nach etwa einem Jahre fing das Öl an teilweise auszukrystallisieren. Versuchte man aber diese Krystalle zu isolieren und vom anhaftenden Öl zu reinigen, dann zerfloss alles wieder zu einer schmierigen Masse.

Die Vakuumdestillation machte infolge beständiger und reichlicher Zersetzung des Produktes einige Schwierigkeiten. Es entwickelte sich HCl, welche durch ein mit einem Tropfen Wasser befeuchtetes Silbernitratkryställchen in der Vorlage nachgewiesen wurde.

1-Phenyl-2-naphtyl-2-dichlor-äthan.



Es gelang, aus dem Produkt, welches durch Einwirkung von PCl_5 auf das Keton in Chloroformlösung als Verdünnungsmittel

entstand, bevor man es vakuumdestillierte, einen schön rein weissen, krystallinen Körper zu erhalten. Der Schmelzpunkt dieses Körpers liegt bei 102°, wobei er sich aber unter HCl-Entwicklung zersetzte. Dass sich HCl abspaltete, wurde mit Silbernitrat nachgewiesen.

5 gr Keton und 10 gr PCl_5 wurden zusammen in 600 cm^3 trockenem Chloroform auf dem Wasserbade eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dieser Zeit entwickelten sich keine nennenswerten Mengen HCl mehr. Das Reaktionsprodukt wurde in einem Scheidetrichter in von Äther überschichtetes Eiswasser gegossen, mit verdünnter Sodalösung und dann mit Wasser gründlich gewaschen, und schliesslich die Äther-Chloroformlösung mit Kalziumchlorid getrocknet.

Die filtrierte Lösung wurde dann solange auf dem Wasserbade belassen, bis fast nichts mehr überging, der viskose Rückstand in eine Schale verbracht, das Destillationskölbchen mit trockenem Äther nachgespült und die Schale über Nacht in einem Exsikkator stehen gelassen. Am Morgen hatte sich dann eine reichliche, an den Rändern der Schale bräunliche Krystallkruste abgeschieden, die man auf einer Nutsche absaugte und dann auf Ton trocknete. Es resultierten etwas mehr als 2 gr Rohprodukt. Auch aus der Mutterlauge liessen sich durch längeres Abkühlen in Eiswasser noch etwa 1,5 gr Rohprodukt gewinnen. Das Rohprodukt wurde in einem Reagenzglas in möglichst wenig trockenem Äther warm gelöst, mit dem gleichen Volumen Petroläther versetzt und in Eiswasser gestellt. Die ausgefallenen Krystalle nutschte man ab und krystallisierte sie auf gleiche Weise nochmals um. Nach dem Trocknen im Exsikkator ergab die Analyse:

4,179 mgr Subst. gaben 11,101 mgr CO_2 und 1,740 mgr H_2O
4,348 mgr Subst. gaben 11,551 mgr CO_2 und 1,864 mgr H_2O
0,2130 gr Subst. gaben 0,2010 gr AgCl

$C_{18}H_{14}Cl_2$	Ber. C 71,75	H 4,68	Cl 23,56%
	Gef. „ 72,46	„ 4,65	„ 23,34%
	„ „ 72,47	„ 4,79%	

Zirka 5 gr der obigen Krystalle wurden in einem Kölbchen im Ölbad solange auf 120—130° erhitzt (etwa eine halbe Stunde), bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten war und dann das entstandene Öl dreimal der Vakuumdestillation unterworfen.

I. Dest. Aussen 245—256° II. Dest. Aussen 245—275°
Innen 229—238° Innen 228—238°
III. Dest. Aussen 230—245°
Innen 217—227°.

Die zwei ersten Male waren die übergegangenen Ölportionen etwas weisslich getrübt. An den Wänden der Vorlage hatte sich Feuchtigkeit niedergeschlagen, welche auf blaues Lakmuspapier sauer reagierte. Das dritte Mal aber war das gelbe Öl ganz klar.

Die Analyse ergab:

3,926 mgr Subst. gaben 11,590 mgr CO_2 und 1,732 mgr H_2O
4,244 mgr Subst. gaben 12,485 mgr CO_2 und 1,992 mgr H_2O
0,2263 gr Subst. gaben 0,1204 gr AgCl
0,3134 gr Subst. gaben 0,1709 gr AgCl

$C_{18}H_{13}Cl$	Ber. C 81,64	H 4,95	Cl 13,41%
	Gef. „ 80,54	„ 4,93	„ 13,16%
	„ 80,25	„ 5,25	„ 13,45%

Dass das Dichlorid sich schon von selbst nach und nach zersetzte, zeigte eine Analyse, welche etwa nach 4-wöchigem Stehen des Analysenproduktes ausgeführt wurde.

24,470 mgr Subst. gaben 19,4350 mgr AgCl
$C_{18}H_{14}Cl_2$ Ber. Cl 23,56 Gef. 19,65%

Anderseits erklären sich auch die zu hohen Werte der beiden Analysen auf Seite 28. Obwohl sich bei der hohen Reaktionstemperatur von 200° kaum Dichlorid erhalten hatte, da sich dieses teilweise schon bei der Reaktion von PCl_5 auf das Keton und sicher bei der Vakuumdestillation zersetzte und HCl abgespalten hatte, so wurden doch wahrscheinlich HCl-Dämpfe mitgerissen (Trübung!), welche dem Chlorid irgendwie beigemengt blieben.

Einwirkung von Alkali auf das 1-Phenyl-2-naphtyl-2-chloräthylen.

Es gelang bis jetzt nicht, das Chlorprodukt in einen chlorfreien Körper überzuführen. Die Einwirkung von methylalkoholischem Kali hatte keinen Erfolg.

1. 5 gr destilliertes Chlorprodukt wurden in 250 cm³ Methylalkohol heiss gelöst (schwer löslich) und mit 1,5 gr Kaliumhydroxyd in 50 cm³ Methylalkohol versetzt. Nach 6-stündigem Kochen am Rückflusskühler auf dem Wasserbade wurde der Methylalkohol bis auf etwa $^1/_3$ abdestilliert, der Rest in Wasser gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert. Das ausgeschiedene Öl von gelber Farbe wurde mit Äther auf-

genommen und dieser mehrmals mit verdünnter Natronlauge und Wasser tüchtig nachgewaschen und die Ätherlösung schliesslich mit Kalziumchlorid getrocknet. Nach dem Filtrieren destillierte man den Äther bis auf einen kleinen Rest ab und stellte die übriggebliebene zähe Flüssigkeit in einer Schale für einen Tag in einen Exsikkator. Es krystallisierte nichts aus, auch nicht nach Zusatz von Petroläther und Abkühlen im Eis-Kochsalzgemisch. Eine Halogenprobe durch Glühen mit CuO und eine andere mit halogenfreiem CaO war stark positiv.

2. Ebenso war ein Versuch, das Chlorprodukt mit KOH und NaOH zu schmelzen, ohne Erfolg, denn das Reaktionsprodukt verschmierte zu einer braunen Masse, aus welcher sich kein reiner Körper mehr isolieren liess.

3. Der Versuch, durch Erhitzen des Chlorproduktes in Pyridin mit KOH Chlorwasserstoff abzuspalten, misslang ebenfalls.

3 gr destilliertes „Chlorprodukt" und 2 gr fein pulverisiertes KOH in 30 cm^3 Pyridin erhitzte man zusammen in einem grossen, weithalsigen Reagenzglas 7 Stunden im Ölbad. Äussere Temperatur 130—140°, innere Temperatur der Kochpunkt des Pyridins 117°; gegen Ende stieg die innere Temperatur auf 121°. Dann wurde das Pyridin bis auf ca. 5 cm^3 abdestilliert und der Rest mit 60 cm^3 Wasser verdünnt und in einem Becherglas mit sehr verdünnter reiner Salpetersäure angesäuert. Es fiel ein dickes, dunkelgelbes Öl aus. Die Lösung wurde in Eiswasser möglichst kalt gemacht und dann durch einen mit Wasser befeuchteten Faltenfilter filtriert. Das Öl blieb auf dem Filter zurück und wurde mehrmals mit destilliertem Wasser nachgewaschen.

Das Filtrat wurde mit Silbernitratlösung versetzt und dann das abgeschiedene Silberchlorid abfiltriert, getrocknet und gewogen. Die 3 gr „Chlorprodukt" ergaben 0,17 gr AgCl, was etwa 10% abgespaltenem Chlor entspricht.

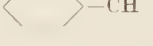
Das gelbbraune Öl wurde mit Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit verdünnter Natronlauge und nachher mit Wasser mehrmals gewaschen und mit Kalziumchlorid getrocknet. Nach dem völligen Abdestillieren des Äthers ergab eine Prüfung des Rückstandes eine stark positive Halogenprobe. Zum Krystallisieren konnte das Öl auf keine Weise gebracht werden. Eine Vakuumdestillation ergab wieder den gleichen Siedepunkt und

wieder das gelbe Öl in einer Menge von ca. 2 gr. Nochma destilliert, resultierte das gleiche Öl. Der Siedepunkt war vo 224—226° bei einer Aussentemperatur von 245—250°, bei e 12 mm.

Einwirkung von PBr_5 auf das Benzyl-α-naphtylketon.

Die Einwirkung von PBr_5 auf das Benzyl-α-naphtylketo erfolgt schon in der Kälte sehr leicht. Die Reaktionsprodukt sind je nach der Temperatur bei der Einwirkung verschieden.

1-Phenyl-2-(Dibrom-α-naphtyl)-2-Bromäthylen.



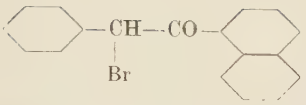
$-CH \quad CBr-C_{10}H_5Br_2$?

10 gr Benzyl-α-naphtylketon und 35 gr PBr_5 (theor. 17,5 g wurden zusammen auf dem Wasserbade in einem Kölbchen mi Ableitungsrohr erwärmt. Die Reaktion setzte von selbst ei wobei das Reaktionsprodukt zu einer rotbraunen Masse zusammen schmolz, welche heftig Dämpfe von HBr entwickelte. In einen Ölbad wurde 1 Stunde auf 180° erhitzt und nach dem Erkalte in mit Äther überschichtetes Eiswasser gegossen und die Äther lösung mit Wasser, verdünnter Sodalösung und wieder mehrmal mit Wasser gut durchgeschüttelt und schliesslich mit Kalzium chlorid getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde der Äther gänzlic abdestilliert und der Rückstand mit etwa 30 cm^3 Äther portionen weise warm aufgenommen und diese ätherige Lösung durc Eintauchen in Eiswasser abgekühlt. Nach kurzem Reiben mi einem Glasstab erhielt man weisse Krystalle, welche nach mehr maligem Umkrystallisieren aus Eisessig einen Schmelzpunk von 170—171° hatten, in einer Ausbeute von 4,5 gr.

Die Analyse ergab:

0,1572 gr Subst. gaben 0,1946 gr AgBr
0,2182 gr Subst. gaben 0,2700 gr AgBr
$C_{18}H_{11}Br_3$ Ber. Br 51,36 Gef. 52,68; 52,66%

Die weissen Krystalle sind leicht löslich in Eisessig, Äther Benzol und Chloroform, weniger leicht in warmem Alkohol.



„Desylbromid-Analogon“ 1-Phenyl-1-Brom-2-α-naphtyl-äthanon-2.

5 gr Benzyl-α-naphtylketon wurden in einem weiten Reagenzglas während 1 Stunde bei Zimmertemperatur mit 17 gr PBr_5 (theor. 8,5 gr) zusammen gerührt. Schon nach etwa einer halben Stunde war die HBr-Entwicklung nur noch unbedeutend. Das Reaktionsprodukt wurde in mit Äther überschichtetes Eiswasser gegossen, die Ätherlösung mit verdünnter Soda und viel Wasser gründlich gewaschen und schliesslich mit Kalziumchlorid getrocknet. Nach dem Filtrieren wurde der Äther vollständig abdestilliert und der Rückstand mit 10 cm^3 Chloroform aufgenommen, in welchem die Substanz sehr leicht löslich war. Mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, liess man an der Saugpumpe Chloroform und Alkohol langsam abdunsten. Die Lösung kühlte sich dabei unter Null Grad ab. Bald fiel eine weisse, krystallne Masse aus, welche nach dem Trocknen auf Ton einen Schmelzpunkt von 63—64° zeigte, stark halogenhaltig war und, wie ein Mischschmelzpunkt mit dem Ausgangsmaterial zeigte, sicher ein neuer Körper war.

Neuer Körper	Gemisch	Ausgangsmaterial
63—64°	42—48°	66—67°

Diese 2,5 gr neue Substanz zeigten auch nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol den gleichen Schmelzpunkt von 63—64°. Nach weiterem Eindunsten der Mutterlauge fielen nochmals ca. 1 gr Substanz aus, aber viel dunkler in der Farbe. Mit etwas Tierkohle aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt man ebenfalls weisse Krystalle vom konstanten Schmelzpunkt 63–64°.

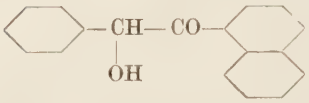
Die Analyse ergab:

2,902 mgr Subst. gaben 7,042 mgr CO_2 und 1,078 mgr H_2O
21,40 mgr Subst. gaben 12,515 mgr AgBr

$C_{18}H_{13}OBr$ Ber. C 66,47 H 4,02 Br 24,58%
Gef. „ 65,94 „ 4,05 „ 24,88%

Die länglichen Krystalle sind in Benzol, Äther, Chloroform und warmem Alkohol leicht löslich. Dem Lichte ausgesetzt, zersetzten sich die Krystalle und wurden gelb bis grau.

Einwirkung von Alkali auf das 1-Phenyl-1-Brom-2-α-naphtyl-äthanon-2.



„Benzoin-Analogon“ 1-Phenyl-1-oxy-2-α-naphtyl-äthanon-2.

4 gr des Bromproduktes vom Schmelzpunkt 63—64° wurden in 60 cm³ Methylalkohol gelöst, 1 gr KOH dazugegeben und das Ganze zusammen auf dem Wasserbade $^1/_4$ Stunde zum Sieden erwärmt. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen und mit verdünnter HCl schwach angesäuert, fiel ein klebriger Niederschlag aus, der auf der Nutsche abgesaugt und mit Wasser und wässrigem Alkohol nachgewaschen wurde.

Nach dem Trocknen auf Ton zeigte das Rohprodukt einen Schmelzpunkt von 85—98°, in einer Menge von etwa 3 gr. Aus Alkohol dreimal umkrystallisiert, erhielt man weisse Kryställchen mit dem konstanten Schmelzpunkt von 105—105,5°.

Die Nädelchen sind leicht löslich in Äther, Chloroform, Benzol und warmem Alkohol.

Die Analyse ergab:

0,1593 gr Substanz gaben 0,4818 gr CO_2 und 0,0784 gr H_2O
5,027 mgr Substanz gaben 15,314 mgr CO_2 und 2,524 mgr H_2O

$C_{18}H_{14}O_2$ Ber. C 82,41 H 5,38%
Gef. „ 82,51; 83,05 „ 5,50; 5,64%

Oxydation des 1-Phenyl-1-oxy-2-α-naphtyl-äthanon-2 mit verdünnter Natronlauge.

α-Naphtoësäure

Erwärmte man etwa 0,5 gr 1-Phenyl-1-oxy-2-α-naphtyl-äthanon-2 mit verdünnter Natronlauge, so lösten sich die Krystalle allmählich bis auf geringe Spuren auf. Säuerte man das Filtrat mit verdünnter HCl an, so fiel eine weisse Substanz aus, die nach dem Umkrystallisieren aus viel Wasser feine, weisse Nädelchen ergab mit einem Schmelzpunkt von 159—160°. Mit reiner α-Naphtoësäure gemischt erfolgte keine Schmelzpunktsdepression.

Zusammenfassung der Resultate.

In vorliegender Arbeit wurde gezeigt, dass das von *Graebe* und *Bungener* beschriebene Benzylnaphtylketon, das in der Sammelliteratur als α-Verbindung registriert ist, ein Gemisch von ungefähr gleichen Teilen α- und β-Form ist, welche auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Pikrate in Benzol getrennt werden konnte.

Mit beiden Formen wurde eine Reihe von Reaktionen vorgenommen, welche bezweckten, in der aliphatischen Mittelgruppe eine Acetylenverbindung zu erzeugen. Dieses Ziel wurde in der β-Reihe erreicht, in der α-Reihe hingegen nicht, da sich das „Chlorstilben-Analogon" als zu alkalibeständig erwies.

Im Laufe der Untersuchung wurden folgende Körper dargestellt und beschrieben:

1. Benzyl-α-naphtylketon.
2. Benzyl-β-naphtylketon.
3. Pikrat des Benzyl-α-naphtylketons.
4. Pikrat des Benzyl-β-naphtylketons.
5. Phenylhydrazon des Benzyl-β-naphtylketons.
6. Oxim des Benzyl-β-naphtylketons.
7. „Benzil-Analogon", Phenyl-β-naphtyl-glyoxal 1-Phenyl-2-(β-naphtyl)-äthandion.
8. α-Phenyl-β-(β-naphtyl)-chinoxalin.
9. 1-Phenyl-2-naphtyl-2-chloräthylen.
10. Phenyl-β-naphtylacetylen.
11. 1-Phenyl-1-Brom-2-β-naphtyl-äthanon-2.
12. 1-Phenyl-1-Oxy-2-β-naphtyl-äthanon-2.
13. Phenylhydrazon des Benzyl-α-naphtylketons.
14. Oxim des Benzyl-α-naphtylketons.
15. „Benzil-Analogon", Phenyl-α-naphtyl-glyoxal 1-Phenyl-2-(α-naphtyl)-äthandion.
16. α-Phenyl-β-(α-naphtyl)-chinoxalin.
17. 1-Phenyl-1-naphtyl-2-chloräthylen.
18. 1-Phenyl-1-naphtyl-2-dichlor-äthan.
19. 1-Phenyl-2-(Dibrom-α-naphtyl)-2-Brom-äthylen?
20. 1-Phenyl-1-brom-2-α-naphtyl-äthanon-2.
21. 1-Phenyl-1-Oxy-2-α-naphtyl-äthanon-2.

Curriculum vitae.

Ich, Marc Charles Reinert von Basel, wurde am 18. September 1893 in Basel als Sohn des Kaufmanns Karl Reinert und dessen Gattin Marie Jaccottet geboren. Ich besuchte hier die Primarschule, dann das Gymnasium zu Einsiedeln und bestand im Frühjahr 1915 in Zürich die Eidgenössische Maturität.

Im Sommer 1915 liess ich mich an der Universität Basel immatrikulieren und studierte zuerst Medizin, um dann an die philosophische Fakultät II überzutreten, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Zuerst arbeitete ich bei Herrn Prof. Dr. Fichter in der anorganischen Abteilung und dann bei Herrn Prof. Dr. Rupe in der organischen Abteilung. Im Sommer 1920 bestand ich das anorganische und physikalisch-chemische und im Winter 1922 das organische Vorexamen. Im Januar 1922 begann ich unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Ruggli die vorliegende Arbeit und konnte dieselbe Ende April 1924 abschliessen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten: *A. Bernoulli, G. Bunge, H. Corning, St. Faust, F. Fichter, A. Hagenbach, E. Ludwig, P. Ruggli, G. Senn, H. Zickendraht* und *F. Zschokke.*

Allen diesen Herren spreche ich an dieser Stelle für ihre Bemühungen und ihr Wohlwollen meinen Dank aus, insbesonders Herrn Prof. Dr. *Ruggli* für seine mannigfachen Ratschläge und Anregungen.